

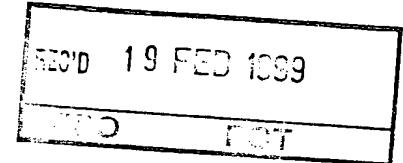
日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年 1月 9日



出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第014890号

出 願 人
Applicant (s):

松本油脂製薬株式会社

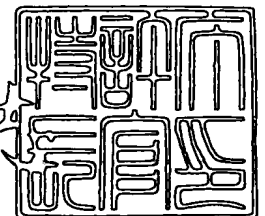
EJ KU

PRIORITY DOCUMENT

1999年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

山 佐 建 夫



出証番号 出証特平11-3004598

【書類名】 特許願

【整理番号】 MYS97P14

【提出日】 平成10年 1月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D01F 1/02

【発明の名称】 制電性弾性繊維用添加剤

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府八尾市湊川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内

 【氏名】 柴野 道宏

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府八尾市湊川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内

 【氏名】 水弘 洋司

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府八尾市湊川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内

 【氏名】 山中 成介

【特許出願人】

 【識別番号】 000188951

 【郵便番号】 581

 【住所又は居所】 大阪府八尾市湊川町2丁目1番3号

 【氏名又は名称】 松本油脂製薬株式会社

 【代表者】 木村 直樹

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 化学式等を記載した書面 1

 【物件名】 図面 1

特平 1 0 — 0 1 4 8 9

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 制電性弾性繊維用添加剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素数 8～30 の炭化水素のスルホン酸塩、炭素数 8～30 の炭化水素の硫酸塩及び炭素数 8～50 の炭化水素のリン酸塩の少なくとも一種 5～95 重量%をイソシアナートを含む含有しない弾性繊維製造原料 95～5 重量%に混合したことを特徴とする弾性繊維用添加剤。

【請求項 2】 イソシアナートを含む含有しない弾性繊維製造原料がグリコール、N，Nジメチルホルムアミド、N，Nジメチルアセトアミド、滑剤、変性シリコンであることを特徴とする請求項 1 記載の添加剤。

【請求項 3】 スルホン酸塩、硫酸塩及びリン酸塩が無機物をたかだか 0.5 重量%しか含有しないことを特徴とする請求項 1 記載の添加剤。

【請求項 4】 炭素数 8～30 の炭化水素のスルホン酸塩、炭素数 8～30 の炭化水素の硫酸塩及び炭素数 8～50 の炭化水素のリン酸塩の少なくとも一種を 0.1～10 重量%および変性シリコンを 10～0.1 重量%含有し、かつ伸度 40%以上強度 2 g/denier 以上であることを特徴とする弾性繊維。

【請求項 5】 請求項 1 又は請求項 4 記載の添加剤をポリウレタン紡糸原液に混合した後、紡糸ノズルから吐出することを特徴とするポリウレタン繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、制電性を賦与するための弾性繊維用添加剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

特開平 7-166426 号公報に、炭素数 12～22 の炭化水素のスルホン酸金属塩が 0.1～5 重量%含有され、糸表面にジメチルシロキサンを含む油剤が付与されている弾性糸が記載されている。

また特開平 1-90258 号公報には、ポリウレタン生成用原液に予め有機ス

ルホネート・ホスホニウム塩を溶解した後反応させて、帯電防止性ポリウレタン発泡成型体を製造する方法が記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

炭化水素のスルホン酸金属塩、炭化水素の硫酸金属塩や炭化水素のリン酸金属塩は製造工程で無機塩が生成する。この無機塩を含有したままで繊維製造用ポリマーに添加すると、紡糸時にこの無機塩のために糸切れやバックづまりを生じるため、アルコール等の有機溶剤を用いて精製する必要がある。また、通常、本発明に用いる制電成分は吸湿性が高く水を微量に含んでいる。そのため本発明に用いる制電成分を100%品にした場合、真空乾燥してもアルコール分や水分が1%以上残存してしまう。このような制電剤をポリウレタンの重合時に添加すると、アルコール分や水分がイソシアネートと反応し、重合度の低下やオリゴマーの生成を生じてしまい、このポリウレタンを紡糸しても伸度や強度が低下するといった問題点があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明の弾性繊維用添加剤は、炭素数8～30の炭化水素のスルホン酸塩、炭素数8～30の炭化水素の硫酸塩及び炭素数8～50の炭化水素のリン酸塩の少なくとも一種5～95重量%をイソシアナート含有しない弾性繊維製造原料95～5重量%に混合したことを特徴とする。

また、本発明の弾性繊維及び製造方法は、かかる添加剤をポリウレタン等の弾性繊維用紡糸原液に混合した後、紡糸ノズルから吐出して製糸することを特徴とする。

【0005】

本発明に用いる炭素数6～30の炭化水素のスルホン酸塩としては、平均炭素数15.5のアルカンスルホン酸K塩、平均炭素数10.5のアルカンスルホン酸Li塩、ドデシルベンゼンスルホン酸Na塩、ジブチルナフタリンスルホン酸Na塩、トルエンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、トルエンスルホン酸トリオクチルメチルアンモニウム塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテルプロ

パンスルホン酸Na塩、ノニルフェニルエーテルプロパンスルホン酸K塩、石油スルホン酸Na塩等がある。

本発明に用いる炭素数6～30の炭化水素の硫酸塩としては、オクチル硫酸Na塩、ステアリル硫酸K塩、セチル硫酸テトラブチルホスホニウム塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸Na塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸K塩、硫酸化カスターオイルLi塩、硫酸化メチルリシノレートNa塩等がある。

本発明に用いる炭素数6～50の炭化水素のリン酸塩としては、モノ、ジラウリルホスフェートNa塩、モノジステアリルホスフェートK塩、モノ、ジポリオキシエチレンラウリルエーテルホスフェートNa塩、モノ、ジポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルホスフェートK塩、モノジブチルホスフェートNa塩等がある。

【0006】

本発明に用いる上記制電成分は、イソシアネートと反応性を有する基を有さないことが必要であり、また制電効果の点で金属塩が好ましい。

本発明では、上記制電剤が弾性繊維に0.1～10重量%、好ましくは0.3～3重量%含有される。この範囲を外れると制電効果が不十分となったり、強伸度が低下したりする。

また制電剤の無機物含有量は0.5%以下、好ましくは0.1%以下であり、無機物含有量が多いと糸切れや紡糸パックづまりの原因となる。

【0007】

本発明に用いるイソシアネートを含まない弾性繊維製造原料としては、N，Nジメチルホルムアミド、N，Nジメチルアセトアミド、NN，N' N' テトラメチル尿素、Nメチルピロリドン、ジメチルスルフォキシド、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエステルグリコール、コハク酸、アジピン酸、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、ヘキサジオール、ヒドラジン、1，2-プロピレンジアミン、1，4-ブチレンジアミン、16ヘキサメチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、ステアリン酸Mg等の飽和高級脂肪酸金属塩、アミノ変

性、ポリエーテル変性等の変性シリコン、ビスアミド等の滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等である。好ましくは、グリコール、N, Nジメチルホルムアミド、N, Nジメチルアセトアミド、滑剤、変性シリコンである。

【0008】

本発明の弾性繊維用添加剤は、イソシアナートを含むしない弾性繊維製造原料を95～5重量%含有する。弾性繊維に対する添加量は0.1～10重量%が好ましい。制電成分以外にかかる製造原料を含むため真空乾燥した際に水分が0.5%以下、メタノール等のアルコール分を0.5%以下と出来るのである。水分やアルコール分がそれぞれ1%以上あると、重量度の低下やオリゴマーの生成を引き起こし、繊維の強伸度が低下したり、スカムの問題が生じ、好ましくない。また、製造原料中に予め制電成分を分散してあるため、紡糸原液との混合がスムーズに進み均一となる。

【0009】

【実施例】

本発明を以下の実施例により具体的に説明する。

実施例 1

モノジポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸を50% KOH水溶液で中和し、これの50%ポリテトラメチレングリコール溶液を作成した。この溶液を130℃に加温し700 mmHgで水分を除去して水分200 ppm無機塩0.05重量%のモノジポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸Kのポリテトラメチレングリコール溶液を得た（添加剤a）。

【0010】

実施例 2

オクチル硫酸Naをエタノールに溶解し芒硝を沈澱させたのちろ過し、ろ過液を乾燥して粉末エタノール分0.05%、水分0.02%、無機塩0.01重量%とし、次いでこれを10%のN, Nジメチルアセトアミド（DMAc）溶液とした（添加剤b）。

【0011】

実施例 3

ドデシルベンゼンスルホン酸をNaOH/メタノールで中和し、芒硝を沈降除去して70%のドデシルベンゼンスルホン酸Na/メタノール溶液を得た。これを47重量部にポリエーテル変性シリコーン(PO/EO=40/60、粘度3000cst/25℃)67重量部加え、130℃に加温して-700mmHgにてメタノールを除去して水分0.06%、メタノール分0.05%、無機塩0.01重量%とした(添加剤c)。

【0012】

実施例4

平均炭素数15.5のアルカンスルホン酸Naをメタノールに溶解し、芒硝を沈澱させたのちろ過し、エチレンビスステアリン酸アミドをアルカンスルホン酸Naに対し20%添加し、130℃まで昇温したのち-700mmHgの真空下乾燥させて水分0.4%、メタノール分0.1%、無機塩0.02重量%とした(添加剤d)。

【0013】

実施例5

数平均分子量1500のポリテトラメチレングリコール98重量部、添加剤a2重量部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート33重量部を70℃で反応させ、N,Nジメチルアセトアミド266重量部を加え冷却しながら反応混合物を溶解させた。内温が5℃になったところで1,2ジアミノプロパン5重量部をN,Nジメチルアセトアミド184重量部に溶解したものと添加剤a10重量部を加えた。この様にして得られた紡糸原液を4つの細孔を有する紡糸口金へ供給し、熱風中に押し出して溶媒を蒸発させながら200m/分で紡糸し、ジメチルシリコン10cstと鉱物油60秒の(1/1)混合油剤を5重量部付与して巻き取った(40de)。

【0014】

実施例6

数平均分子量2000のポリテトラメチレングリコール100重量部と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート25重量部を70℃で反応させN,Nジメチルアセトアミド250重量部を加え冷却しながら反応混合物を溶解させた。内

温が5℃になったところで1, 2 ジアミノプロパン3. 7重量部をN, N' ジメチルアセトアミド183重量部に溶解したものと添加剤b 10重量部を加えた。この様にして得られた紡糸原液を実施例5と同様に紡糸した。

【0015】

実施例 7

実施例6において、添加剤b 10重量部の代わりに添加剤c 2重量部を加え同様に紡糸した。

【0016】

実施例 8

数平均分子量2000のポリメチルペンタンジオールアジペート100重量部と1, 4 ブタンジオール9重量部に4, 4' ジフェニルメタンジイソシアネート37. 5重量部、添加剤d 2重量部を85℃で反応させた。得られた反応物をニーダーから取り出し、押出機により200℃で4つの細孔より押し出して200m/分で紡糸しジメチルシリコン10cst/鉱物油60秒(1/1)の混合油剤を5重量部付与して巻き取った(40de)。

【0017】

比較例 1

実施例7において、添加剤cの代わりに市販の平均炭素数14. 5アルカンシルホネート(無機塩4%、水分2%)を用いたところ、紡糸時にパック圧が上昇し、5時間しか紡糸出来なかった。また、得られた弾性糸は伸度270%、強度1. 5g/deと弾性糸として使用出来ないものであった。

【0018】

比較例 2

実施例1において添加剤を用いずに弾性糸を紡糸した。

【0019】

編成張力…図1によって説明する。

チーズ(8)から縦取りにしたウレタン糸(9)をコンペンセーター(10)を経てローラー(11), 編み針(12)を介して、Uゲージ(13)に付したローラー(14)を経て速度計(15), 巻取ローラー(16)に連結する。速

度計 (15) で定速 (例えば 10 m/分, 100 m/分) に合わせ、巻取ローラーにより巻取り、その時の張力変動を U ゲージ (13) で測定し、繊維/編み針間の摩擦 (g) を計測する。

静電気 U ゲージから 1 cm 離して集電式電位測定器 (KS-525; 春日電機社製) をセットして測定した。

比抵抗: FIBER TESTER (TYPE MR-2010) DEMP A

IND Co. LTD を用いて測定した。

【0020】

【表 1】

弾 性 系 の 性 能

テスト No.	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 2
編成張力 10m/分 (g) 100m/分	20 25	21 27	20 23	20 25	20 25
静電気 10m/分 (kv) 100m/分	0.1 0.2	0.1 0.2	0.1 0.1	0.5 2.0	0.5 2.0
比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2×10^8	3×10^8	1×10^8	4×10^8	4×10^{11}
強度 (g/de)	2.3	2.6	2.4	2.3	2.3
伸度 (%)	590	620	610	560	580

【0021】

【発明の効果】

本発明の添加剤を用いることにより、良好な糸性能（伸度40%以上、強度2g/de以上）を維持しながら、弾性糸のカバリングやビーミング時の静電気発

生を抑制でき糸切れ等のトラブルを低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

編成張力を測定する装置の説明図である。

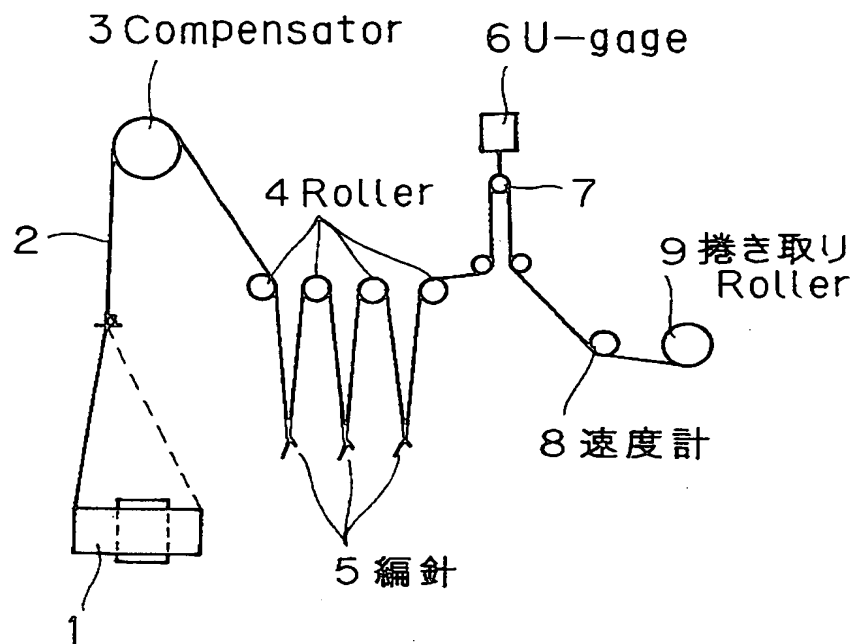
【符号の説明】

- 1 チーズ
- 2 ウレタン糸
- 3 コンペンセーター
- 4 ローラー
- 5 編み針
- 6 Uゲージ
- 7 ローラー
- 8 速度計
- 9 巻き取りローラー

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 炭化水素のスルホン酸金属塩、炭化水素の硫酸金属塩や炭化水素のリン酸金属塩は製造工程で無機塩が生成する。この無機塩を含有したままで繊維製造用ポリマーに添加すると、紡糸時にこの無機塩のために糸切れやパックづまりを生じる。また、制電成分は吸湿性が高く水を微量に含んでいる。このような制電剤をポリウレタンの重合時に添加すると、アルコール分や水分がイソシアネートと反応し、重合度の低下やオリゴマーの生成を生じてしまい、このポリウレタンを紡糸しても伸度や強度が低下するといった問題点があった。

【構成】 本発明の弾性繊維用添加剤は、炭素数 8～30 の炭化水素のスルホン酸塩、炭素数 8～30 の炭化水素の硫酸塩及び炭素数 8～50 の炭化水素のリン酸塩の少なくとも一種 5～95 重量%をイソシアナート含有しない弾性繊維製造原料 95～5 重量%に混合したことを特徴としたものである。

また本発明のポリウレタン繊維及び製造方法は、かかる添加剤をポリウレタン紡糸原液に混合した後、紡糸ノズルから吐出して製糸することを特徴とする。

【選択図】 なし

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000188951

【住所又は居所】

大阪府八尾市湊川町2丁目1番3号

【氏名又は名称】

松本油脂製薬株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000188951]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号

氏 名 松本油脂製薬株式会社